

Wird das Chloraurat in wäßriger Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat unter geringem Druck verdampft, so bleibt das Hydrochlorid als Sirup zurück, der beim längeren Stehen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd krystallinisch erstarrt.

Wir haben daraus noch das Chloroplatinat hergestellt. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich und wird daraus durch Alkohol zunächst als Sirup gefällt. Wenn genügend viel Alkohol angewandt ist, krystallisiert der Sirup allmählich und bildet dann äußerst feine, mikroskopische Nadelchen. Aus der verdünnten Lösung fallen beim längeren Stehen manchmal ziemlich lange, aber ebenfalls sehr dünne Nadeln aus. Das Salz ist in absolutem Alkohol nicht löslich. Nachdem es bei 78° unter 15 mm Druck getrocknet war, schmolz es nicht ganz konstant im Capillarrohr nach vorherigem starkem Sintern gegen 216° (korr.) unter Zersetzung, was mit den Angaben über den Schmelzpunkt des Carnitin-chloroplatinats im wesentlichen übereinstimmt¹⁾.

Die vorstehende Synthese der γ -Amino- α -oxybuttersäure gibt un-zweideutigen Aufschluß über ihre Struktur und verläuft auch von der Phthalimido-brombuttersäure an recht glatt. Aber die Gewinnung der letzteren ist ziemlich mühsam. Um einen bequemeren Weg zur Aminosäure zu finden, haben wir deshalb Versuche begonnen, den β -Chlor-propionaldehyd durch die Cyanhydrin-Reaktion in γ -Chlor- α -oxybuttersäure zu verwandeln, da diese voraussichtlich leicht in γ -Amino- α -oxybuttersäure und ihr Betain übergeführt werden kann.

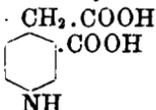
504. A. Wohl und R. Maag:

Aufbau-Versuche in der Cincholoipon-Reihe.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 7. November 1910.)

An die vor einiger Zeit beschriebene Synthese und stereochemische

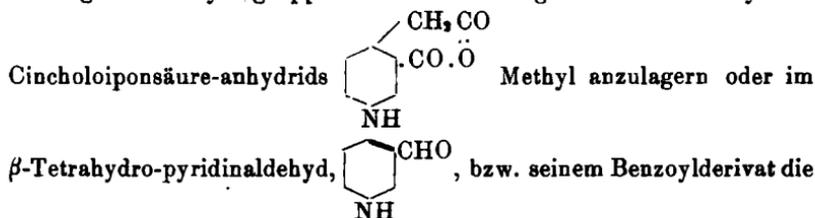
Spaltung der Cincholoiponsäure²⁾, , sollten sich Versuche

zur Darstellung anderer Cincholoipon-Derivate anschließen, welche statt der Carboxylgruppe, die in den Chinabasen selbst vorliegenden Substituenten am Piperidinkern besäßen und außerdem einer späteren

¹⁾ Gulewitsch und Krimberg, Ztschr. f. physiol. Chem. 45, 328 [1905].

²⁾ Diese Berichte 42, 627 [1909].

Kuppelung mit dem Chinolin-Rest fähig wären, wie sie der vollständige Alkaloid-Aufbau erfordert. Es wurde zunächst angestrebt, zur Einführung der Äthylengruppe an das direkt gebundene Carboxyl des

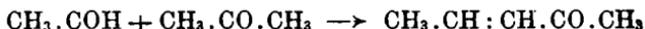


Aldehydgruppe mittels CH_3MgJ oder CH_3N_2 in die Ketogruppe überzuführen oder dieses Keton selbst durch direkte Kondensation analog dem Aldehyd herzustellen¹⁾.

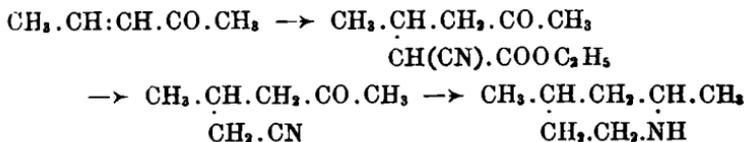
Nachdem sich diese Wege als zunächst nicht gangbar erwiesen hatten, mußte ein neuer leitender Gedanke gefunden werden. Wenn es gelang, von einem doppelt ungesättigten Keton ausgehend, wie man es durch Kondensation von Acrolein und Aceton erwarten könnte, Piperidinderivate zu erhalten, so war ein wesentlicher Teil der Aufgabe, die Einführung des Äthylenrestes in die β -Stellung des Piperidins, gelöst.

Es wurde zunächst die Durchführbarkeit der angedeuteten Piperidin-Synthese an einem einfacheren Falle studiert.

Claisen hat gezeigt, daß sich Aldehyd und Aceton entsprechend der Gleichung



zu einem ungesättigten Keton kondensieren. Nachdem das Verfahren zur Herstellung dieses Produktes genügend verbessert war, wurde gefunden, daß durch Addition von Natrium-cyanessigester, Abspaltung von Kohlensäure und Reduktion entsprechend der Reaktionsfolge



die gesuchte Piperidin-Kondensation eintritt und ein Dimethyl-piperidin entsteht.

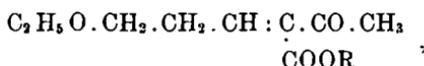
¹⁾ Die Versuche sind teils von Hrn. Dr. Losanitsch, teils von Hrn. Dr. Hahn ausgeführt worden; die letztgenannten Versuche werden z. Zt. in Richtung auf die Synthese des Merochinens von Hrn. cand. chem. Schroth fortgesetzt. Das ganze Gebiet soll nach Abschluß dieser Arbeit im Zusammenhange beschrieben werden.

Der nächste Schritt galt der Kondensation des Acroleins mit Aceton oder Acetessigester oder Brenztraubensäureester; es gelang aber nicht, diese Vorgänge nach irgend einer Kondensationsmethode direkt zu erzielen. Die Versuche zeigten vielmehr, daß das doppelt ungesättigte Keton $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}_3$ bzw. die gesuchten Derivate desselben, wenn überhaupt beständig, unter den Herstellungsbedingungen überaus empfindlich sind und weiter verändert werden. Nun wurde versucht, die eine äußere Doppelbindung durch Atomgruppen zu ersetzen, die das System beständiger machen, nachher jedoch, wenn der weitere Aufbau vollendet wäre, durch Abspaltung wieder die Doppelbindung zurückliefern konnten.

Das konnte erreicht werden, indem wir Äthoxy-propionacetal,

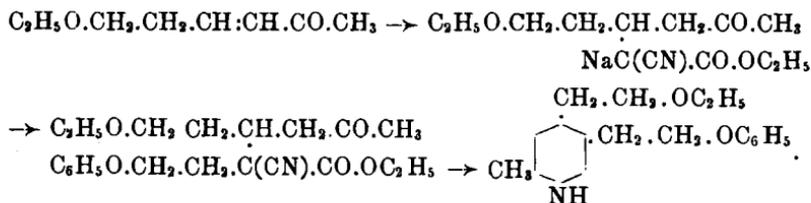


direkt auf Acetessigester bei Gegenwart von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte einwirken ließen. So entstand in guter Ausbeute der Ketonsäureester



in dem die Gruppe $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}_2$ — die Reserve für die zweite Äthylengruppe darstellt. Der weitere Fortgang der Untersuchung ist nun in dem Sinne gegeben, daß dieser Ester zunächst durch Kohlensäureabspaltung in das Keton $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}_3$ überzuführen ist und dann die bei der beschriebenen Piperidin-Synthese gewonnenen Erfahrungen und Maßnahmen auf dieses neue Keton angewendet werden.

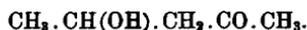
Wenn sich, wie anzunehmen ist, in das Additionsprodukt mit Natriumcyanessigester durch Brom-phenetol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$ ¹⁾, der Rest $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}_2$ an Stelle des Natriums einführen läßt, so gibt dann Kohlensäure-Abspaltung und Reduktion ein Piperidinderivat, das die für den Alkaloid-Aufbau erforderlichen Gruppen in der richtigen Stellung zueinander enthält, entsprechend der Reaktionsfolge:



¹⁾ Vgl. Wohl und Berthold, diese Berichte **43**, 2175 [1910].

Cyanessigester und β -Brompropyl-methyl-keton.

Das Äthyliden-aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, entsteht nach Claisens Angaben über das zugehörige Oxyketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, in ziemlich geringer Ausbeute. Es wurde deshalb zur Einführung des Cyanessigesters zunächst der Weg über das Bromid $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ dieses Alkohols eingeschlagen.



Zur Kondensation von Aldehyd und Aceton diente nach Claisen Cyankaliumlösung; aber es wurde nur $\frac{1}{8}$ der l. c. angegebenen Menge verwendet, dann statt des vorgeschriebenen Waschens mit Wasser das überschüssige Aceton durch vorsichtige Destillation im Vakuum abgetrieben und das Kaliumcyanid durch Zugabe von Bleinitrat gebunden; so ließ sich die Bildung hochsiedender Kondensationsprodukte stark verringern und das überschüssige Aceton wiedergewinnen. Es werden beispielsweise aus 166 g Acetaldehyd, 464 g Aceton und 3 g Cyankalium in 6 ccm Wasser 100 g Oxyketon (26% der Theorie auf Aldehyd) gewonnen und 250 g Aceton zurück-erhalten, neben nur 10 g Rückstand.



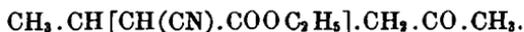
Zu 10 g Oxyketon (1 Mol.) in 10 ccm Äther werden unter Kühlung mit Kältegemisch tropfweise 3 ccm PBr_3 ($\frac{1}{3}$ Mol.), in Äther gelöst, zugegeben. Aus der braun gefärbten Lösung wird sogleich der Äther im gewöhnlichen Vakuum entfernt und dann im hohen Vakuum (0.5 mm) destilliert. Erhalten 10 g Destillat und 6.5 g Rückstand (darunter berechnet 2.7 g H_3PO_4). Das Destillat, im Vakuum (15 mm) nochmals fraktioniert, ergab 2.7 g zu 45° , 7.2 g zu $50-55^\circ$.

Die höhere Fraktion diente zur Analyse, die nur angenähert stimmt, da sich das Bromid beim Destillieren im gewöhnlichen Vakuum bereits teilweise zersetzt.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{OBr}$. Ber. C 36.3, H 5.4.

Gef. » 34.7, » 5.6.

Zersetzung beginnt auch schon beim kurzen Stehen im verschlossenen Gefäß und führt nach wenigen Tagen die ursprünglich farblose Flüssigkeit in eine dickflüssige schwarzbraune Masse über.



Das Rohprodukt der Bromierung aus 30 g Oxyketon, im hohen Vakuum destilliert, wird mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt und unter Kühlung mit Kältegemisch zur alkoholischen Suspension des Natrium-cyanessigesters zugetropft (aus 6.9 g Natrium in 140 ccm Alkohol + 33.6 g Cyanessigester), $1\frac{1}{2}$ Tage bei gewöhnlicher Temperatur belassen, genau (mit ca. 10 ccm Schwefelsäure) neutralisiert und der Alkohol im Vakuum abgedampft. Der Rückstand mit Äther ver-

setzt, filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet, liefert bei der Destillation im Vakuum:

8.3 g von 80—140°, 22.7 g von 155—160°, 9.3 g Rückstand.

Die zweite Fraktion, wieder rektifiziert, geht in der Hauptmenge bei 156—158° über (14 mm, Badtemp. 190—200°).

$C_{10}H_{15}NO_3$. Ber. C 60.91, H 7.61, N 7.10.
Gef. » 61.5, » 7.7, » 7.1.

Darstellung des Äthyliden-acetons, $CH_3.CH:CH.CO.CH_3$.

Claisen¹⁾ hat bereits die Kondensation von Aldehyd und Aceton mit Salzsäuregas untersucht, aber angegeben, daß sich dieser Weg zur Reindarstellung von Äthylidenaceton nicht eigne, da die Trennung von chlorhaltigen Produkten nicht gelänge. Die neueren Versuche bez. der Darstellung ungesättigter Ketone²⁾ legten es nahe, auch hier Diäthylanilin zur Bindung der chlorhaltigen Nebenprodukte zu versuchen, und es gelingt in der Tat, durch zweimalige Destillation damit vollständig chlorfreies reines Äthyliden-aceton zu erhalten.

C_5H_8O . Ber. C 71.4, H 9.5.
Gef. » 71.7, » 9.8.

Für den vorliegenden Fall ist aber diese Reinigung nicht einmal erforderlich, denn das chlorhaltige Rohprodukt erwies sich direkt zur Kondensation mit Natrium-cyanessigester vorzüglich brauchbar.

120 ccm Paraldehyd + 250 ccm Aceton werden unter Kühlung mit Kältegemisch innerhalb zwei Stunden mit 130 g gut getrocknetem Salzsäuregas gesättigt, noch im Kältegemisch in den Eisschrank gestellt und 2 Tage dort belassen; dann wird mit viel Äther verdünnt, mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum überdestilliert. Das Destillat, bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, gibt 50 g Vorlauf von 80—120° (stark chlorhaltig) und 110 g (von 120—135°) noch ziemlich chlorhaltiges Äthylidenaceton.

Das Produkt wurde vor seiner Verwendung nochmal mit einer 5-Kugelkolonne fraktioniert und die Fraktion von 120—130° zu der weiter unten beschriebenen Kondensation verwendet; infolge des Chlorgehaltes färbt sich das Präparat bald violett, ist aber sonst beständig.

Anlagerung von Cyan-essigester an Äthyliden-aceton.

Unter Kühlung im Kältegemisch läßt man 16.8 g Cyanessigester zu einer Lösung von 3.5 g Natrium in 60 g Alkohol zutropfen und zu der so erhaltenen Suspension weißer Flocken weiter 15 g (kleiner Überschuß) rohes Äthylidenaceton. Die weißen Flocken des Natrium-cyanessigesters verschwinden allmählich, bis die Masse schließlich

¹⁾ Diese Berichte **25**, 3166 [1892].

²⁾ Blaise und Maire, Bull. Soc. chim. [4] **3**, 265 [1907].

milchig aussieht. Nach halbstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Flüssigkeit mit alkoholischer Salzsäure schwach sauer gemacht, ohne Filtration im Vakuum vom Äther und Alkohol befreit, der Rückstand mit Äther aufgenommen, vom Chlor-natrium abfiltriert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abblasen des Äthers im Vakuum destilliert; erhalten:

3.7 g Vorlauf 80—150°, 18.6 g 155—168° = 69 % Theorie, 3 g Rückstand.
 $C_{16}H_{15}NO_3$. Ber. C 60.9, H 7.6, N 7.1.
 Gef. > 61.2, > 7.9, > 7.2.

β -Methyl- δ -keto-capronitril, $CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CN) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

80 g des Anlagerungsproduktes aus Äthyliden-aceton und Cyanessigester werden unter guter Kühlung mit 120 ccm 5-fachnormaler Natronlauge zusammengegeben (das Doppelte der Theorie); das Gemisch wird sofort klar. Nach etwa 15 Minuten wird einmal ausgeäthert, dann mit 10 ccm Schwefelsäure angesäuert bis zur Bläuung von Kongopapier, und 5-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wird bis 125° (Bad-Temperatur) im Vakuum abdestilliert, damit der Rückstand vom Wasser ganz befreit ist, und dann auf 180—200° (Bad-Temperatur) erhitzt. Die Kohlensäure-Entwicklung beginnt schon bei 160°, ist aber erst bei 180° kräftig. Nach beendeter Gasentwicklung im Vakuum destilliert, liefert die Masse 24 g Nitril (50 % der Theorie) und 16 g Rückstand, der teilweise destillierbar ist und gegen 200° übergeht. Das Nitril $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ siedet unter 11 mm bei 105° (Bad-Temperatur 135°).

$C_7H_{11}ON$. Ber. C 67.2, H 8.8, N 11.
 Gef. > 67.3, > 9.2, • 11.4.

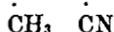
Für die Darstellung in größerem Maßstabe kann die Anlagerung von Cyanessigester, Verseifung und Kohlensäure-Abspaltung in einer Operation ausgeführt werden. Zu 7 g Natrium in 80 ccm Methylalkohol gibt man unter Kühlung im Kältegemisch 37.6 g Cyanessigester, dann 30 g Äthyliden-aceton und nach einstündigem Stehen 80 ccm Natronlauge (33-proz.) + 50 ccm Wasser. Nach 20 Minuten wird die Masse zur Entfernung etwa nicht verseiften Esters einmal ausgeäthert und weiter aufgearbeitet, wie zuvor beschrieben. Man erhält so in einer Operation 17.5 g Nitril (46 % der Theorie, bezogen auf Cyan-essigester) und 12 g Rückstand.

Piperidin-Kondensation des β -Methyl- δ -keto-capronitrils.

a) Versuche zur direkten Kondensation.

9 g Nitrilester, mit wäßrigem Ammoniak (13-fachnormal) geschüttelt, gehen unter Erwärmung in Lösung; nach 5 Minuten scheiden

sich weiße Krystalle aus, und nach kurzer Zeit ist die ganze Masse zum Krystallbrei erstarrt. Filtriert und mit Wasser gewaschen, dann aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, zeigt die Verbindung den Schmp. 134° und erweist sich als das aus dem Ester entstandene Amid



; Ausbeute 80% der Theorie.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2$. Ber. C 57.1, H 7.1, N 16.6.

Gef. » 57.5, » 6.1, » 17.2.

Beim zweistündigen Erhitzen des Nitrils mit Ammoniumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung oder Essigsäureanhydrid (2 Teile) und einem Tropfen Schwefelsäure blieb das Nitril fast vollständig unverändert. Es wurde dann versucht, durch Behandeln des Nitrils mit Salzsäure das Imidchlorid darzustellen und an diesem durch Erwärmung Ringschluß herbeizuführen. In 6 g Nitril ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurde unter Kühlung mit Eiswasser und Ausschluß von Feuchtigkeit trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis $\frac{1}{20}$ Molekül aufgenommen war.

Die Flüssigkeit wurde beim Einleiten gelb und allmählich dicklich. Beim Erhitzen auf 100° (3 Stunden) entweicht viel Salzsäuregas, die Masse wird aber nicht dünnflüssiger. Es bleiben beim Behandeln mit Eisessig 1.5 g einer weißen Krystallmasse zurück, die unlöslich in Alkohol und Äther ist, und aus Wasser umkrystallisiert, bei der Analyse Werte ergab, die für eine Verbindung von 2 Molekülen Nitril mit 1 Molekül Salzsäure stimmen.

$2\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON} + \text{HCl}$. Ber. C 58.7, H 8.0, N 9.8, Cl 12.4.

Gef. » 58.4, » 8.2, » 9.9, » 11.8.

Läßt man Salzsäuregas in der Kälte auf das Nitril einwirken, so erstarrt beim Rühren mit dem Glasstabe die Masse krystallinisch. Die Krystalle zerfließen aber sofort bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit. Sie stellen wohl das Imidchlorid dar. Bei vorsichtiger Behandlung mit Wasser lassen sich weiße Krystalle gewinnen, die nicht mehr zerfließen und wahrscheinlich das Säureamid darstellen. Da die gewünschte Kondensation sichtlich nicht eingetreten war, wurden die Versuche nicht weiter verfolgt.

b) Reduktion des Nitrils.

Das Nitril wurde im wesentlichen unverändert zurückerhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, Zinkstaub und Ammoniak, Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure (1 Mol.), Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure, Natriumamalgam und verdünntem Alkohol. Nur mit Natrium in Methyl- und besser in Äthyl- oder Amylalkohol konnte eine Wasserstoff-Anlagerung in erheblichem Maße erzielt werden.

Natrium und Amylalkohol. 12.5 g Nitril (1 Mol.) werden in 150 g Amylalkohol gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung im Laufe von 10—15 Minuten 14 g Natrium (6 Mol.) eingetragen und siedend erhalten, bis das Natrium aufgelöst ist (ca. $\frac{3}{4}$ Stunden). Die etwas erkaltete Masse wird vor Beginn des Erstarrens mit Äther verdünnt und mit 70 ccm Wasser versetzt. Nach dem Durchschütteln wird die ätherische Schicht abgehoben, kurze Zeit mit Kaliumcarbonat getrocknet, mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, im Vakuum der Amylalkohol abdestilliert und der dickliche Rückstand mit wenig Wasser und Äther herausgelöst. Die ätherische Schicht, mit schwach saurem Wasser mehrmals durchgeschüttelt, enthält nur geringe Mengen nicht angegriffenen Nitrils, Polymerisationsprodukte und etwas Amylalkohol; die wäßrige Lösung wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und das ausfallende Öl mit Äther aufgenommen. Der stark wasserhaltige, ätherische Extrakt scheidet, mit wenig Kaliumcarbonat gut durchgeschüttelt, zunächst noch wäßrige Lösung ab und wird dann über festem Kaliumcarbonat getrocknet. Die Destillation des Produktes im Vakuum ergibt bei 30—60° = 2.3 g, 120—140° = 3.8 g, 140—240° = 1.8 g, Rückstand = 0.5 g. Die Ausbeute an einheitlich siedenden Produkten ist klein, und es wurde durch zahlreiche Variation der Arbeitsbedingungen umsonst versucht, sie zu verbessern. Die Menge Amylalkohol wurde verändert, ebenso die Menge des Natriums (von 4 Mol. bis auf 12 Mol. für 1 Mol. Nitril); bei Zugabe des Amylalkohols zusammen mit dem Nitril zum Natrium entstehen fast nur hochsiedende Kondensationsprodukte. Mit Äthylalkohol an Stelle von Amylalkohol erhält man noch etwas schlechtere Ausbeute an basischen Produkten.

α, γ -Dimethyl-piperidin.

Das erste Destillat (von 30—60°) von verschiedenen Darstellungen wurde vereinigt, zur Entfernung von Amylalkohol mit verdünnter Salzsäure bis zu schwach saurer Reaktion aufgenommen und 4-mal ausgeäthert, dann die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Der Ätherextrakt, mit Kaliumcarbonat und schließlich mit Bariumoxyd getrocknet und im 3-Kugelrohr bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, liefert ein einheitliches Destillat vom Sdp. 136—138° von stark piperidinartigem Geruch, das mit Salzsäuregas Nebel gibt.

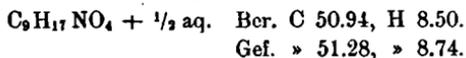
$C_7H_{15}N$. Ber. C 74.30, H 13.2, N 12.3.

Gef. > 74.15, > 13.3, > 12.4.

Diese Werte stimmen genau auf ein Dimethyl-piperidin. Es ist also bei der Reduktion zunächst ein Aminoketon entstanden; das sich

früheren Erfahrungen entsprechend¹⁾ unter Wasserabspaltung zu einem Tetrahydropyridin kondensiert und hier zum Piperidin weiter reduziert wird. Das Dimethyl-piperidin bildet ein gut in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisierendes Oxalat.

Ätherische Lösung des Piperidins + alkoholische Lösung von Oxalsäure, Umkrystallisieren aus Alkohol. Das Oxalat schmilzt bei 134° (sintert bei 130°). Es enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser und hat die Formel:

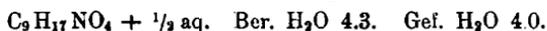


0.5635 g Subst.: 0.150 g CaO = 0.240 g (COOH)₂.



Wasserbestimmung (im Vakuum bei Temperatur des siedenden Äthylalkohols):

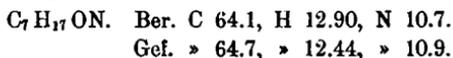
0.358 g Subst. verlieren bei 78° 0.0142 g Wasser.



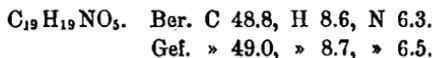
α, γ -Dimethyl-piperidin, das Ladenburg und Roth²⁾ durch Reduktion des entsprechenden Dimethyl-pyridins gewonnen haben, siedet bei 140—142°. Die für das Chlor- und Bromhydrat angegebenen Schmelzpunkte stimmen mit unserem Befunde nicht überein. Nun enthält ein Dimethylpiperidin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, muß also in zwei racemischen Formen auftreten. In der Tat zeigt die nähere Untersuchung, daß sowohl in dem von Ladenburg und Roth, wie in dem von uns untersuchten Falle ein Gemenge der isomeren Formen vorliegt, mit deren Trennung und Identifikation Hr. Dr. Reinbeck zurzeit beschäftigt ist.



Aus der Fraktion 120—140° (12 mm) wird bei weiterem Fraktionieren ein Körper vom Sdp. 119—120° (12 mm) erhalten, der aus dem Nitril durch Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff entstanden ist, also der Formel C₇H₁₇ON entspricht. Es ist demnach der zu dem Amidoketon gehörige Alkohol.



Das Oxyamin bildet ein bei 142—145° schmelzendes Oxalat.



¹⁾ Vergl. Lipp, Ann. d. Chem. 289, 175 und Gabriel, diese Berichte 41, 2010 [1908].

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 89.

Es wurde versucht, dieses Oxyamin in ein Piperidin überzuführen durch Ersatz des Hydroxyls durch Brom und intramolekulare Addition. Bromwasserstoff wirkt auf das Oxyamin erst in konzentrierter Lösung und bei einer Temperatur von 100—115° ein. 12 g Oxyamin, in 20 g Wasser gelöst, wurden im Kältegemisch mit Bromwasserstoff vollständig gesättigt und im geschlossenen Rohr während 6—7 Stunden auf 100—115° erhitzt; der stark alkalisch gemachte Rohrinhalt wurde erschöpfend ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach Abtreiben des Äthers das piperidinartig riechende Öl über Natronlauge destilliert; erhalten 7.5 g Destillat von 100—160° (gewöhnlicher Druck). Die Fraktionierung liefert 5 g vom Sdp. 140—155° und beim zweiten Male 2.5 g vom Sdp. 145—150°. Das erhaltene Produkt unterscheidet sich also von dem oben beschriebenen Dimethylpiperidin durch den 10° höheren Siedepunkt und weiter dadurch, daß es, angesäuert, Brom und Permanganat entfärbt, demnach eine ungesättigte Verbindung darstellt. Die Analyse gab Zahlen, die den oben für ein Dimethylpiperidin berechneten nahe lagen.

$C_7H_{13}N$. Ber. C 74.30, H 13.20, N 12.3.

Gef. » 75.16, » 13.08, » 12.3.

Es ließ sich auch ein krystallisiertes Oxalat (Schmp. 150°) erhalten, das ebenfalls stark Brom entfärbte, während das Dimethylpiperidin-oxalat nicht vom Brom verändert wird. Das mehreremal aus Alkohol umkrystallisierte Oxalat gab Zahlen, die annähernd auf $C_7H_{13}N + C_2O_4H_2 + \frac{1}{2} aq$ stimmten; der Wassergehalt des Oxalats ist also der gleiche wie der des Dimethylpiperidins.

$C_9H_{17}O_4N + \frac{1}{2} aq$. Ber. C 50.94, H 8.5.

Gef. » 51.80, » 8.1.

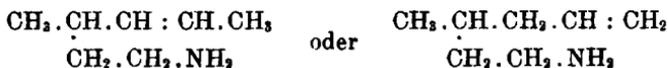
$C_9H_{15}O_4N + \frac{1}{2} aq$. Ber. » 51.40, » 7.6.

Wasserbestimmung (wie oben beschrieben):

0.4009 g Oxalat verlieren 0.0164 g Wasser.

$C_9H_{17}O_4N + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. H_2O 4.24. Gef. H_2O 4.09.

Es liegt vermutlich eine dem Dimethylpiperidin isomere Verbindung mit offener Kette, vielleicht in noch nicht ganz reiner Form, vor:



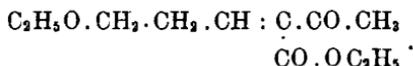
die durch die bromwasserstoffabspaltende Wirkung des Alkalis entstanden ist. Weitere Versuche müssen zeigen, ob sich unter anderen Versuchsbedingungen der Austritt des Bromwasserstoffs in gewünschter Richtung der Piperidin-Bildung leiten und so auch das als Oxyamin erhaltene Material hierfür verwerten läßt.

Kondensation von Acrolein bezw. Äthoxy-propionacetal mit Aceton bezw. Acetessigester.

Die Kondensation des Acroleins mit Aceton ließ sich durch Einleitung von Salzsäure nicht herbeiführen, dabei entstand nur Mesityloxid. Mittels sehr kleiner Mengen Cyankalium und bei Einhaltung tiefer Temperaturen bildet sich ein Additionsprodukt; dasselbe verwandelte sich aber sehr leicht und unter Bedingungen, deren eindeutige Vermeidung nicht sichergestellt werden konnte, in eine steife Gallerte. Aber auch wenn diese Polymerisation nicht eintrat und die Flüssigkeit sich mit Äther ohne Abscheidung verdünnen ließ, konnten aus der beim Verdunsten des Äthers im Vakuum zurückbleibenden weißen, dicklichen Masse weder durch Destillation im hohen Vakuum, noch durch Einwirkung von Bromphosphor, Thionylchlorid oder Essigsäureanhydrid (bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure) faßbare Derivate erhalten werden. Die Kondensation selbst tritt sehr leicht ein; es wurden z. B. 6.6 ccm Acrolein (1 Mol.) und 14.4 ccm Aceton (2 Mol.) auf -20° abgekühlt und mit 0.1 g Cyanid in $\frac{1}{2}$ ccm Wasser tropfenweise versetzt, wobei die Temperatur -5° nicht überschritt; die Reaktion beginnt sofort unter Erwärmen; nach einstündigem Stehen, zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur, ist der Acrolein-Geruch verschwunden.

Versuche, durch Einleiten von Salzsäure ein beständigeres Chlorid zu bekommen, führten ebenfalls nicht zum Ziele, vielmehr trat dabei Aufspaltung zu niedrigsiedenden Produkten ein.

Es wurde dann an Stelle des Acetons Acetessigester anzuwenden versucht. Als Kondensationsmittel dienten kleine Mengen Piperidin oder Cyankalium bei -10° ; aber die entstehenden Reaktionsprodukte waren auch im hohen Vakuum nicht destillierbar.



5 ccm Äthoxy-propionacetal und 4 ccm Acetessigester werden gemischt, unter guter Kühlung mit einem Gemenge von 1 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Eisessig versetzt und 2—3 Tage im Eisschrank belassen. Statt konzentrierter Schwefelsäure kann auch eine Lösung von Chlorzink in Eisessig verwendet werden. Die Masse wird dann in Äther aufgenommen, zur Entfernung von Chlorzink oder Schwefelsäure mit Wasser gut gewaschen und nach Abblasen des Äthers im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge geht bei $140-160^{\circ}$ und bei der 2. Destillation zwischen $142-144^{\circ}$ als farblose Flüssigkeit über (11 mm Druck) und ist aus den Komponenten durch den Austritt von 2 Molekülen Alkohol entstanden. Als ungesättigte Verbindung entfärbt die Substanz lebhaft Brom und Permanganat.

0.1765 g Subst.: 0.3967 g CO₂, 0.1363 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 61.68, H 8.41.

Gef. » 61.30, » 8.64.

Aus Äthoxy-propionacetal direkt mit Aceton ein Kondensationsprodukt zu fassen, ist noch nicht gelungen, doch werden die Versuche auch in dieser Richtung fortgesetzt.

Die vorstehende Untersuchung ist mit Mitteln der Jubiläumstiftung für die deutsche Industrie ausgeführt worden, der ich auch an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringe.

505. A. Wohl und R. Maag: Zur Darstellung der Aldehyddiacetate.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Vor einiger Zeit haben Mannich und Hâncu¹⁾ bei cyclischen Ketonen und Semmler²⁾ bei Aldehyden mit besonders beweglichem Wasserstoff am α -Kohlenstoffatom beobachtet, daß durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei höherer Temperatur statt der normalen Diacetate oder neben diesen ungesättigte Monoacetate entstehen, die sich von den Enolformen der Ketone bzw. Aldehyde ableiten, z. B. C₆H₅.CH₂.CHO \rightarrow C₆H₅.CH:CH.O.CO.CH₃. Beide Autoren sehen darin ein Zeichen für die Gegenwart der tautomeren Enolform in Aldehyden und Ketonen. Wohl und Berthold³⁾ haben dann ein Beispiel dafür mitgeteilt, daß diese Monoacetat-Bildung auch bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze eintritt. Schon früher war bei Gelegenheit von Versuchen, die sich auf Kondensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure durch Essigsäureanhydrid bezogen, von uns beobachtet worden, daß in gelinder Wärme dabei und noch schneller bei Gegenwart von Schwefelsäure Diacetate entstehen, und zwar leicht und mit sehr guter Ausbeute aus Aldehyden der Fettreihe, mit geringerer Ausbeute aus Phenyl-acetaldehyd und Hydratropaaldehyd. Inzwischen hatte J. J. Blanksma⁴⁾ und besonders Wegscheider⁵⁾ die auf Aldehyde schon öfter angewandte Methode der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eingehend studiert. Die

¹⁾ Diese Berichte **41**, 564 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 584 [1909].

³⁾ Diese Berichte **43**, 2184 [1910]. ⁴⁾ Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1219.

⁵⁾ R. Wegscheider und E. Späth, Wiener Monatsh. **30**, 825 [1909].